

Reg. PTO 10 JAN 2005

0/520629
PCT/JP 03/08813

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.08.03

REC'D 19 SEP 2003

WFO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-201249
[ST. 10/C]: [JP 2002-201249]

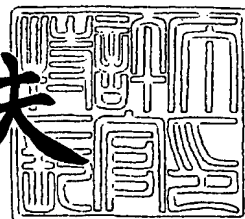
出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072124

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020316

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 77/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 荒巻 政昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大橋 亜沙美

【特許出願人】

【識別番号】 0000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミドおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ①亜リン酸類あるいは次亜リン酸類、②第 1 族および第 2 族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンの亜リン酸塩あるいは次亜リン酸塩よりなる群から選ばれた亜リン酸塩類あるいは次亜リン酸塩類、および③亜リン酸エステル類、よりなる群から選ばれた亜リン酸化合物あるいは次亜リン酸化合物である (a) 成分と可溶性の複酸化物類である (b) 成分とを、ポリアミド重合工程あるいはポリアミド熔融工程のいずれかの段階かで添加することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 2】 (a) 成分が次亜リン酸ナトリウムであり、かつ (b) 成分が可溶性の第 1 族金属とアルミン酸との塩であり、該 (a)、(b) 成分のポリアミド 1000 Kg に対する添加量が (a) 成分はリン濃度にして 0.05～3 モルであり、かつ (b) 成分が 0.05～50 モルであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 3】 (b) 成分が、アルミン酸ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 4】 ポリアミド原料 1000 Kg に対して、(a) 成分の次亜リン酸ナトリウムをリン濃度にして 0.075～2 モル、かつ (b) 成分のアルミン酸ナトリウムを 0.075～10 モル配合し、バッチ法あるいは連続法によって重合することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とするポリアミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な、熱安定性に優れたポリアミドおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミドは機械特性、耐熱性、耐薬品性などに優れることからエンジニアリングプラスチックとして従来から自動車部品、電気部品、工業部品などさまざまな用途に用いられているが、近年、経済性および環境問題の観点から、より熱安定性に優れたポリアミドが強く要望されている。具体的には、従来と比較してサイクルを短縮でき、またホットランナー成形などにより成形ロスを低減でき、更にはリワーク品、リサイクル品として用いても商品化できるポリアミドが強く要望されている。このことは、従来に比べ高温での成形、長時間の熱滞留、更には多数回の熱溶融履歴に耐えうる熱安定性を持ったポリアミドの要望である。従来技術のポリアミドを用いてかかる過酷な条件下で成形しても、熱酸化劣化や熱分解が起こり黄色に着色したり熱分解成分による外観不良が起こったり、更には分子量低下による成形の不安定化が起こるばかりでなく、機械特性が低下し目的の性能を有する成形品が得られないのが現状である。

【0003】

このような問題を解決するために、特許第2741795号公報ならびに特表平9-512839号公報においてポリアミドの熱安定性を改良する方法が開示されている。

特許第2741795号は、(a) 次亜リン酸ナトリウムなどの亜リン酸化合物と (b) 重炭酸ナトリウムなどの水酸化物、酸化物、炭酸塩、アルコキシド、重炭酸塩および水素化物から選ばれる第1族塩基とをポリアミド形成反応体（原料）に添加し重合する、あるいはポリアミド溶融状態に (a) と (b) 成分を添加する製造方法を開示するものである。該特許における好ましい第1族塩基としては、当業界では周知である重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが例示されている。(b) 成分のうち、第1族塩基の酸化物は、例えば「新版無機化学（上巻）」（千谷利三著、産業図書（株）発行（1959））の89頁や「新版無機化学（中巻）」（千谷利三著、産業図書（株）発行（1959））の909頁に記載されている Li_2O 、 Na_2O などの1族金属の塩基性酸化物と解釈される。

【0004】

特開平9-512839号公報は、(a) 次亜リン酸ナトリウムなどの亜リン酸化合物と (b) 酢酸カルシウム等の多価金属化合物とをポリアミド形成反応体 (原料) に添加し重合する、あるいはポリアミド熔融状態に (a) と (b) 成分を添加する製造方法を開示するものである。該公報における多価金属化合物は、当業界で周知であり、第2族金属、亜鉛およびアルミニウムのハロゲン化物、硝酸塩、およびカルボン酸塩 (すなわち、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩など) であることが、明細書本文中に記載されている。

【0005】

これらの2つの製造方法により得られるポリアミドは、従来のポリアミドより繰り返しの成形あるいは貯蔵時の色調変化が改善されかつ分子量変化が抑制されるとされている。実際、本発明者らの検討によれば、この2つの製造方法により得られるポリアミドは、従来から当業界で行われてきた方法、すなわち次亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸化合物のみを添加する方法等に比べて、重合時の着色や180℃程度の熱に曝された時の分子量変化がともに抑制されることを確かに確認できる。しかしながら、その改良レベルは未だ不十分であり、更に熱安定性が改良されたポリアミドを求めるユーザーの要望が非常に強い。

【0006】

ところで、前記特許第2741795号及び特開平9-512839号公報の両明細書本文中の実施例に、ポリアミドに配合される慣用の顔料として、難溶性の複酸化物であるアルミン酸コバルト顔料が用いられており、該アルミン酸コバルト顔料を添加しても、熱安定性の改良に寄与しないことは、特許2741795号の対照例C3および特開平9-512839号公報の対照例C4から明かである。より具体的に説明すると、該両対照例は次亜リン酸ナトリウムとアルミン酸コバルト顔料を併用して用いているが、180℃で3時間固相重合した時の分子量 (RV) の変化が非常に大きいことから、アルミン酸コバルト顔料を添加しても熱安定性の改良に寄与しないことは明らかである。また特開平9-512839号公報の実施例2-1 (次亜リン酸ナトリウムのみ添加) と実施例2-2 (次亜リン酸ナトリウムとアルミン酸コバルト顔料とを併用して添加) を比較した

場合、実施例 2-2 の Y I 値が大きく改良されており、一見して色調が改良されている様に解釈される。

【0007】

しかしながら、「便覧ゴム・プラスチック配合薬品 最新版」((株) ラバーダイジェスト社著 (1990年)) の 434 頁に記載されているようにアルミン酸コバルト顔料が青色顔料であることが開示されており、このことは当業界では周知の事実である。また J I S K 7103-1977 の Y I (黄色度) の定義で明らかなように、青色顔料の配合することにより Y I 値が低い値を示すことも当業界では周知の事実である。すなわち、アルミン酸コバルト顔料を添加して Y I 値が低くなったのはポリアミドの熱安定性が改良されたのではなく、青色顔料を配合することにより黄色を遮蔽する効果によるということは自明である。

【0008】

さて、複酸化物の中には、アルミン酸コバルト顔料とは異なり、水に可溶な水溶性化合物が存在する。その可溶化合物の 1 つがアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) であり、該化合物はナトリウムと酸および塩基の両方の役割を有する両性化合物との塩である。このことは、「化学大事典 1」(共立出版社(株) (1987年)) の第 1 巻 446~447 頁に記載されてことからわかるように明らかである。

【0009】

以上から、アルミン酸ナトリウムなどの可溶性の複酸化物と、前記特許第 2741795 号公報の (b) 成分である第 1 族塩基とは、アルミン酸ナトリウムが第 1 族金属と両性化合物との塩であるという点で明らかに異なる。また特表平 9-512839 号公報の (b) 成分である多価金属塩と異なることも自明である。

【0010】

一方、特開昭 49-116151 号公報には、アミド系ポリマーに、一般式 ($\text{M})_1 (\text{AlO}_2)_n$ (但し、M は Na、Co、Mg、K。1、n は 1 又は 2) で示される酸化アルミニウム化合物を、0.005~3 重量% 含有させてなることを特徴とするポリアミド組成物が開示されている。該ポリアミド樹脂は、均一

な微細構造を持ち、かつ成形サイクルの低減、降伏強度の向上することが開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、色調改良等の熱安定性の改良レベルは不十分であることがわかっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な高温での成形、繰り返しの溶融工程、長時間の熱滞留において、色調変化、熱分解が抑制された熱安定性に優れるポリアミドを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記本発明課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアミドの重合工程あるいは溶融工程のいずれかの段階で次亜リン酸ナトリウムなどのリン化合物とアルミン酸ナトリウムなどの可溶性の複酸化物とを併用して添加して得られるポリアミドが、従来に比較して、色調や熱分解が改良された熱安定性に非常に優れることを見出し本発明に到ったのである。

【0013】

すなわち、本発明は、

(1) ①亜リン酸類あるいは次亜リン酸類、②第1族および第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンの亜リン酸塩あるいは次亜リン酸塩よりなる群から選ばれた亜リン酸塩類あるいは次亜リン酸塩類、③亜リン酸エステル類、よりなる群から選ばれた亜リン酸化合物あるいは次亜リン酸化合物である (a) 成分と可溶性の複酸化物類である (b) 成分とをポリアミド重合工程あるいはポリアミド溶融工程のいずれかの段階かで添加することを特徴とするポリアミドの製造方法、

(2) (a) 成分が次亜リン酸ナトリウムであり、かつ (b) 成分が可溶性の第1族金属とアルミン酸との塩であり、該 (a)、(b) 成分のポリアミド 1000 Kg に対する添加量が (a) 成分はリン濃度にして 0.05～3 モルでありかつ (b) 成分が 0.05～50 モルであることを特徴とする上記 1 に記載のポリアミドの製造方法、

【0014】

(3) (b) 成分がアルミン酸ナトリウムであることを特徴とする上記1あるいは2のいずれかに記載のポリアミドの製造方法、

(4) ポリアミド原料1000Kgに対して、(a) 成分の次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) をリン濃度にして0.075~2モル、かつ (b) 成分のアルミン酸ナトリウムを0.075~10モル配合し、バッチ法あるいは連続法によって重合することを特徴とするポリアミドの製造方法、

(5) 上記1から4のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とするポリアミド、
である。

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリアミドは、主鎖中にアミド結合 ($-\text{NHCO}-$) を有する重合体でよい。

本発明において好ましく用いるポリアミドは、ポリカプロラクタム (ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド (ナイロン116)、ポリウンデカラクタム (ナイロン11)、ポリドデカラクタム (ナイロン12) である。

【0016】

また、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド (ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ナイロン6I)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド (9T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド (6T)、ポリビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロンPACM12)、ポリビス (3-メチルーアミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド (ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド (ナイロン11T (H))、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド成分を含むポリ

アミド共重合体、およびこれらの混合物などである。

【0017】

本発明のポリアミドの分子量は、成形性、機械特性の観点から、ASTM D 789 に準じて測定して求まる分子量 (RV) にして、20～500 が好ましく、25～350 がより好ましく、30～300 が最も好ましい。分子量 (RV) は、溶媒として90%蟻酸を用いて、3g サンプル/30ml 蟻酸の濃度で、25℃の温度条件下で行う。

これらのポリアミドのうち、本発明課題を達成するのにより好ましいポリアミドは、ポリカプロラクタム (ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン66)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン612)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ナイロン6I)、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド成分を含むポリアミド共重合体、およびこれらの混合物などである。

【0018】

本発明のポリアミドの分子量は、成形性、機械特性という観点から、ASTM D 789 に準じて測定して求まる分子量 (RV) にして、20～500 が好ましく、25～350 がより好ましく、30～300 が最も好ましい。分子量 (RV) は、溶媒として90%蟻酸を用いて、3g サンプル/30ml 蟻酸の濃度で、25℃の温度条件下で行う。

前記ポリアミド原料としては、重合可能なアミノ酸、重合可能なラクタム、あるいは重合可能なジアミンとジカルボン酸との塩あるいは混合物、および重合可能な前記化合物のオリゴマーを挙げることができる。

【0019】

重合可能なアミノ酸としては、例えば6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸をより具体的に挙げることができる。本発明では、これらの重合可能なアミノ酸を1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

重合可能なラクタムとしては、例えばブチルラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデ

カノラクタムなどをより具体的に挙げるができる。本発明では、これらの重合可能なラクタムを1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0020】

重合可能なジアミンとジカルボン酸との塩あるいは混合物としては、例えばテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナンメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンである。

【0021】

また、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどを挙げるができる。本発明では、これらの重合可能なジアミンを1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0022】

重合可能なジアミンとジカルボン酸との塩あるいは混合物としては、例えばマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸、エイコジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジグリコール酸などを挙げるができる。本発明では、これらの重合可能なジカルボン酸は1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて

用いても良い。

【0023】

本発明のポリアミド原料には、さらに分子量調節あるいは耐熱水性向上のために公知の末端封止剤を添加することができる。末端封止剤としては、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類などを挙げることができる。

本発明の(a)成分である亜リン酸化合物あるいは次亜リン酸化合物は、①亜リン酸類あるいは次亜リン酸類、②第1族および第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンの亜リン酸塩あるいは次亜リン酸塩よりなる群から選ばれた亜リン酸塩類あるいは次亜リン酸塩類、③亜リン酸エステル類よりなる群から選ばれた化合物である。

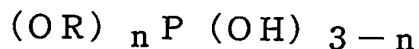
【0024】

前記①亜リン酸類あるいは次亜リン酸類とは、例えば亜リン酸、次亜リン酸、ピロ亜リン酸、二亜リン酸などを挙げることができる。

前記②の亜リン酸塩類あるいは次亜リン酸塩類とは、第1族および第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンと亜リン酸あるいは次亜リン酸塩よりなる群から選ばれたものである。

【0025】

前記③亜リン酸エステル類とは、下記一般式で示される。



ここで、nは1、2あるいは3を表し、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表す。前記一般式内の(R O)基は、同じでも異なってもよい。

前記のRとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳

香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを挙げることができる。

【0026】

前記亜リン酸エステル化合物で好ましいものとしては、例えば亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリブトキシエチル、亜リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルクレジル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸ビフェニル、亜リン酸トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（1, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（ジメチルフェニル）、亜リン酸トリス（イソプロピルフェニル）、亜リン酸オクチルジフェニルなどより選ばれたものを挙げることができる。

【0027】

本発明の目的をより顕著に達成できるという観点から、これら亜リン酸化合物あるいは次亜リン酸化合物の中でも、次亜リン酸あるいはその塩類が好ましく、次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）あるいはその水和物（ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を用いるののもっと好ましい。

本発明の亜リン酸化合物あるいは次亜リン酸化合物のポリアミド1000Kgに対する添加量は、リン濃度にして0.05～3モルであり、好ましくは0.075～2モル、最も好ましくは0.15～1.75モルである。

【0028】

本発明の（b）成分である可溶性の複酸化物類とは、アルミン酸ナトリウムなどの第1族金属とアルミン酸などの両性化合物との塩が挙げられる。前記可溶性とは、溶解度（25℃・100gの水に可溶する飽和濃度）が0.1重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましく、5重量%が最も好ましい。

本発明の（b）成分である可溶性の複酸化物類のポリアミド1000Kgに対する添加量は、好ましくは0.05～50モル、より好ましくは0.075～1

0 モル、最も好ましくは 0.15 ~ 5 モルである。

【0029】

本発明のポリアミドの製造方法は、(a) 成分の重リン酸化合物および次重リン酸化合物と (b) 成分のアルミン酸ナトリウムなどの可溶性の複酸化物類とは、ポリアミド重合工程あるいはポリアミド溶融工程のいずれかの段階かで添加すれば良い。より具体的には、ポリアミドの重合工程（ポリアミド原料～重合完了するまでの工程）、あるいは溶融混練、溶融成形時などの溶融工程のいずれかの段階かで、(a) 成分と (b) 成分とを同時に添加してもかまわないし、(a) 成分と (b) 成分とを別々に異なる上記工程内で添加してもかまわない。

【0030】

例えば、製法 1: (a) 成分と (b) 成分をポリアミド原料に添加し重合する、製法 2: (a) 成分をポリアミド原料に添加し重合し、その後 (b) 成分をポリアミド溶融工程で添加する、製法 3: (b) 成分をポリアミド原料に添加し重合し、その後 (a) 成分をポリアミド溶融工程で添加する、製法 4: (a) 成分と (b) 成分をポリアミド溶融状態に添加する、あるいはこれらの方法を組み合わせる方法を挙げることができる。上記方法のうち、(a) 成分と (b) 成分をできるだけ早期に添加し効果を発現するという観点から、本発明者らは製法 1 を用いる方法が最も効率的に本発明の目的を達すると推定している。

【0031】

本発明において製法 1: (a) 成分と (b) 成分をポリアミド原料に添加し重合する方法におけるポリアミド 1000 Kg に対する添加量は、(a) 成分がリン濃度にして好ましくは 0.075 ~ 2 モル、より好ましくは 0.15 ~ 1.75 モルである。また、(b) 成分は好ましくは 0.075 ~ 10 モル、より好ましくは 0.15 ~ 5 モルである。

【0032】

前記ポリアミドの重合方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、1-アミノウンデカン酸などの水に難溶な成分を形成成分とし、40 ~ 300℃ で加熱し重縮合する方法、ε-カプロラクタムを形成成分とし、その水溶液を必要に応じてモノカルボン酸などの末端封鎖剤、あるいは ε-アミノカプロン酸な

どの反応促進剤を加えて、不活性ガスを流通させながら、40～300℃に加熱し重縮合するラクタム類の開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミドなどのジアミン・ジカルボン酸塩あるいはその混合物を原料とし、その水溶液を40～300℃の温度下、加熱濃縮し、発生する水蒸気圧を常圧～約1.96 MPa（ゲージ圧）の間の圧力に保ち、最終的には圧力を抜き常圧あるいは減圧し重縮合を行う熱溶融法などを用いることができる。さらには、ジアミン・ジカルボン酸固体塩や重縮合物の融点以下の温度で行う固相重合法、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分とを溶液中で重縮合させる溶液法なども用いることができる。これらの方法は必要に応じて組合わせてもかまわない。中でも熱溶融法が最も効率的である。

【0033】

重合形態としては、バッチ式でも連続式でもかまわない。また、重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレープ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。

【0034】

本発明の好ましい重合方法である熱溶融法について、より具体的に述べると、バッチ法は、水を溶媒としてポリアミド原料を含有する40～60重量%懸濁液を、まず120～160℃の温度および約0.035～0.5 MPaの圧力で操作される予備蒸発器の容器で65～85重量%に濃縮される。ついで濃縮された溶液はオートクレープに移され、容器における圧力が約1.5～2.0 MPaになるまで加熱が続けられる。その後、水あるいはガス成分を抜きながら圧力約1.5～2.0 MPaに保ち、温度が約250～280℃に達した時点で、約45～90分かけて大気圧まで降圧する。大気圧に降圧後、必要に応じて減圧する。その後窒素等の不活性ガスで加圧し、ポリアミドは押し出されてストランドになり、冷却、カッティングの後ペレットとなる。連続重合も当業界では良く知られている。より具体的には、水を溶媒としてポリアミド原料を含有する40～60重量%懸濁液は、予備装置の容器において約40～90℃まで予備加熱され、次いで予備蒸発器／反応器に移され、約0.1～0.5 MPaの圧力および約20

0～270℃の温度で約70～90%に濃縮される。ついでフラッシャーに排出され、そこで圧力は大気圧までゆっくり降圧され、ついで大気圧以下、約270～300℃の温度で維持されている容器に排出され、水分の除去を行い、ポリアミド溶融物は押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなる。

【0035】

前記溶融混練方法は、溶融混練を行う装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸または多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサーなどを用いれば良い。中でも、減圧装置、およびサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。

前記溶融成形法は、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、溶融紡糸などを挙げることができる。

【0036】

さらに、本発明の方法により得られたポリアミドは、難燃剤、潤滑剤、顔料、染料、蛍光増白剤、有機酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線安定剤、増核剤、強化材、補強材のような従来のポリアミドに慣用的に使用される添加剤を含有させてもかまわない。

本発明の製造方法で得られるポリアミドは、高温での成形、繰り返しの溶融工程、長時間の熱滞留において、色調変化、熱分解が抑制された熱安定性に優れるため、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電気電子部品、ギアなど）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブローなど）において有用である。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

1. ポリアミド樹脂の特性

(1) 分子量 (RV)

溶媒として90%蟻酸を用いて、3gサンプル/30ml蟻酸の濃度で、25℃の温度条件下で行った。

(2) 熱分解によるガス成分の量 (重量%)

12mgの試料をTG-DTA装置 (理学電機、Thermo Plus 2 TG8120) にセットし、炉内に空気を30ml/分で流通させる空気雰囲気中で測定した。温度条件は、100℃/分で室温から280℃まで昇温し、280℃で30分間保持した。加熱前の重量 (W_0) と280℃で30分保持した後の重量 (W_1) を測定し、下記式からガス成分の量 (重量%) を求めた。

$$\text{ガス成分の量 (重量\%)} = (W_0 - W_1) \times 100 / W_0$$

(3) リワークによる色調

射出成形機 (日精樹脂 (株) 製FN3000) を用いて、シリンダー温度280℃、金型温度80℃に設定し、射出14秒、冷却15秒の射出成形条件で評価用試験片を得た。

成形品 (初期成形品) を粉砕機により粉砕し、得られた粉砕品を用いて再度成形を行った。得られた成形品をリワーク成形品とした。該リワーク成形品を用いて、成形品色調を測定した。装置は、日本電色社製色差計ND-300Aを用いて、色差 (b 値) を求めた。色差 (b 値) が小さい程、リワークによる耐黄変が良好であると判断できる。

【0038】

【実施例1】

ポリアミド原料として、ポリアミド66原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) 1600Kgの50重量%水溶液を用いた。このポリアミド原料水溶液に次亜リン酸ナトリウム一水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 92g (リン濃度にして、ポリアミド原料1000Kg中0.54モル) とアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 160g (ポリアミド原料1000Kg中1.22モル)、シリコーン系消泡剤55gを配合し、下部に放出ノズルを有する約4000リットルのオートクレーブ中に仕込み、50℃の温度の温度条件で混合し窒素で置換した。次に温度を50℃から約150℃まで約1時間かけて昇温した

。この際オートクレーブ内の圧力をゲージ圧にして約 0.15 MPa に保つため水を系外に除去しながら加熱を続けた。

【0039】

更にオートクレーブを密閉状態にし、温度を 150℃ から約 220℃ まで約 1 時間かけて昇温して圧力をゲージ圧にして約 1.77 MPa まで上昇させた。その後、温度を約 220℃ から約 280℃ まで約 1 時間かけて昇温するが、圧力は約 1.77 MPa で保つように水を系外に除去しながら加熱を行った。最後に、約 1 時間かけて圧力を大気圧まで降圧し、大気圧になった後、下部ノズルからストランド状にペレットを排出し、水冷、カッティングを行いペレットを得た。得られたペレットを窒素気流中、90℃ の条件下で 6 時間乾燥した。

【0040】

該ポリアミド樹脂 (1) ペレットの相対粘度 (RV) は 48.0 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0.08 重量% であった。評価結果を表 1 に示す。

【0041】

【実施例 2】

実施例 1 において、次亜リン酸ナトリウム一水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 184 g (リン濃度にして、ポリアミド原料 1000 Kg 中 1.08 モル) とアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 160 g (ポリアミド原料 1000 Kg 中 1.22 モル) に代える以外は、実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0042】

【実施例 3】

実施例 1 において、次亜リン酸ナトリウム一水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 184 g (リン濃度にして、ポリアミド原料 1000 Kg 中 1.08 モル) とアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 320 g (ポリアミド原料 1000 Kg 中 2.44 モル) に代える以外は、実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0043】

【比較例 1】

実施例 1 において、アルミン酸ナトリウムを添加しない以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0044】

【比較例 2】

特開昭 49-116151 号公報に準じて実施した。実施例 1 において、次亜リン酸ナトリウム一水和物を添加しない以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0045】

【比較例 3】

特許 2741795 号に準じて実施した。アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 160 g の代わりに、重炭酸ナトリウム (NaHCO_3) 170 g (ポリアミド原料 1000 Kg 中 1.26 モル) に代える以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

【0046】

【表1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
添加剤種類および 添加濃度 (100Kgのポリアミド原料に対して)	モル (リン濃度にして)	0.54	1.08	1.08	0.54	-	0.54
	次亜リン酸ナトリウム						
	アルミン酸ナトリウム	1.22	1.22	2.44	-	1.22	-
	重炭酸ナトリウム	-	-	-	-	-	1.26
ポリアミドの特性							
VR(ペレット)		48.0	50.0	46.0	52.0	42.0	50.0
b値(ペレット)		-2.5	-3.0	-3.0	-2.3	-2.3	-2.7
水分率	重量%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
熱分解量	重量%	1.65	1.63	1.65	2.25	1.80	1.90
リワーク成形品の色調	b値	-0.5	-0.7	-0.7	0.5	0.7	0.2

【0047】

【発明の効果】

高温での成形、繰り返しの溶融工程、長時間の熱滞留においても、色調変化、熱分解が抑制された熱安定性に優れるポリアミドおよびその製造方法を提供するものであり、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電気電子部品、ギアなど）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブローなど）において好適に利用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温または繰り返しの熔融工程、長時間の熱滞留において、色調および分子量変化が抑制されたポリアミドおよび製造方法を提供。

【解決手段】 ①亜リン酸類または次亜リン酸類②第1族および第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンの亜リン酸塩または次亜リン酸塩なる群から選ばれた亜リン酸塩類または次亜リン酸塩類③亜リン酸エステル類なる群から選ばれた亜リン酸化合物または次亜リン酸化合物（a）および可溶性の複酸化物類（b）とをポリアミド重合工程またはポリアミド熔融工程のいずれかの段階かで添加するポリアミドの製造方法。

【選択図】 選択図なし。

特願 2002-201249

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成工業株式会社

2. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社